

DIAMANTE CVD - O MATERIAL DO SÉCULO 21

Jomar Esteves Bueno

Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Dispositivos com Diamante CVD e Novos Materiais da UNESP - Campus Guaratinguetá - SP
E-mail: jomar.bueno@uol.com.br

Teófilo Miguel de Souza

Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Dispositivos com Diamante CVD e Novos Materiais da UNESP - Campus Guaratinguetá - SP
E-mail: teofilo@feg.unesp.br

Resumo. *Bem mais que uma pedra preciosa, o diamante vem sendo admirado ao longo da história da Humanidade também por suas características, contendo, do ponto de vista científico e tecnológico, algumas das propriedades mais peculiares dos materiais até então conhecidos. Sua utilização na ciência e na engenharia ainda é limitada, devido à sua escassez e alto custo. Com o avanço tecnológico foi possível desenvolver técnicas para obtenção do diamante sob a forma de filmes finos através da deposição a partir da fase vapor (CVD) sobre vários tipos de materiais. Para estas deposições são empregados reatores sendo os mais utilizados os de filamento quente e de plasma de microondas. A obtenção de filmes com várias morfologias de superfície e espessura têm ampliado as possibilidades de aplicações nas indústrias eletro-eletrônica, bio-materiais, mecânica, óptica e acústica. Neste trabalho estão apresentados as tendências de sua utilização, seu potencial de aplicabilidade nas diversas áreas de conhecimento Humano, os processos de deposição e as diversas técnicas de caracterização tornando o diamante CVD um dos materiais de maior interesse científico e tecnológico do Século 21.*

Palavras - Chaves: Diamante, CVD, Filmes

1. INTRODUÇÃO

O trabalho apresenta uma descrição histórica dos estudos relevantes relacionados com a obtenção do diamante sintético, os pontos principais da evolução das pesquisas e resultados obtidos utilizando filmes de diamante CVD. Nos tópicos que seguem, serão apresentados também os objetivos e aplicações imediatas dos filmes crescidos sobre os principais materiais.

2. DESCRIÇÃO HISTÓRICA DOS ESTUDOS RELACIONADOS COM O DIAMANTE SINTÉTICO.

O uso do diamante natural em larga escala para muitas aplicações tecnológicas é absolutamente inviável, devido não somente ao seu alto custo, mas principalmente às limitações técnicas. Por isto, é de grande importância o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de métodos de produção de diamante sintético. Dentre os métodos de produção de diamantes artificiais existentes atualmente, daremos maior ênfase a dois métodos básicos: o de alta pressão e alta temperatura, HPHT ("High Pressure High Temperature") e a deposição química a partir da fase vapor, CVD ("Chemical Vapor Deposition"). Destes métodos, o HPHT é o de tecnologia mais antiga, que vem sendo usada há mais

de quarenta anos para a produção industrial, alcançando cerca de 75 toneladas de diamante por ano, suprindo a maior parte das necessidades de diamante no mercado de ferramentas de corte, de usinagem para a indústria mecânica e de pós de granulometria classificada para o polimento de materiais. A técnica de deposição CVD, embora tenha tido o seu início de desenvolvimento na mesma época do HPHT, é uma tecnologia que ainda está em desenvolvimento propiciando uma pesquisa altamente atraente, devido ao fato dos fenômenos físicos e químicos envolvidos nesses processos não serem totalmente entendidos. Entretanto, o que é mais fascinante nas técnicas CVD é a possibilidade de crescer diamantes ou outros materiais, em diversas formas, sobre diferentes materiais, tanto na forma de filmes finos como filmes auto-sustentados, com espessura superior a 2mm e em áreas superiores a 500 cm². Estes fatos tornam a obtenção do filme de diamante CVD para aplicações tecnológicas uma área de grande interesse industrial, que envolve a maioria das áreas do conhecimento.

Os primeiros esforços para a obtenção do filme de diamante em baixas pressões, metaestável, datam do final da década de 40 e o início da década de 50 e mais posteriormente, no Instituto de Físico-Química de Moscou, a partir do início da década de (60 Angus, J. C., 1991). O trabalho de William G. Ervesole na Union Carbide Corporation, de 1953, não foi divulgado naquela época. Nesta mesma linha trabalharam os grupos de Angus na Case Western Reserve University nos Estados Unidos (Angus, J. C., 1991). Estes trabalhos mostraram que é possível crescer diamante em condições em que este é metaestável, conforme se verifica a partir do diagrama de fase mostrado na Fig.1, mas com taxas de crescimento ainda muito baixas, da ordem de um angstrom por hora. Devido às baixas taxas de crescimento não houve interesse comercial, o que justifica o avanço alcançado apenas pela técnica HPHT. Verificou-se, embora timidamente, que na região do diagrama de fase onde há grafite é possível obter o diamante a partir do processo CVD em pressões sub-atmosféricas e temperaturas menores que 1000°C.

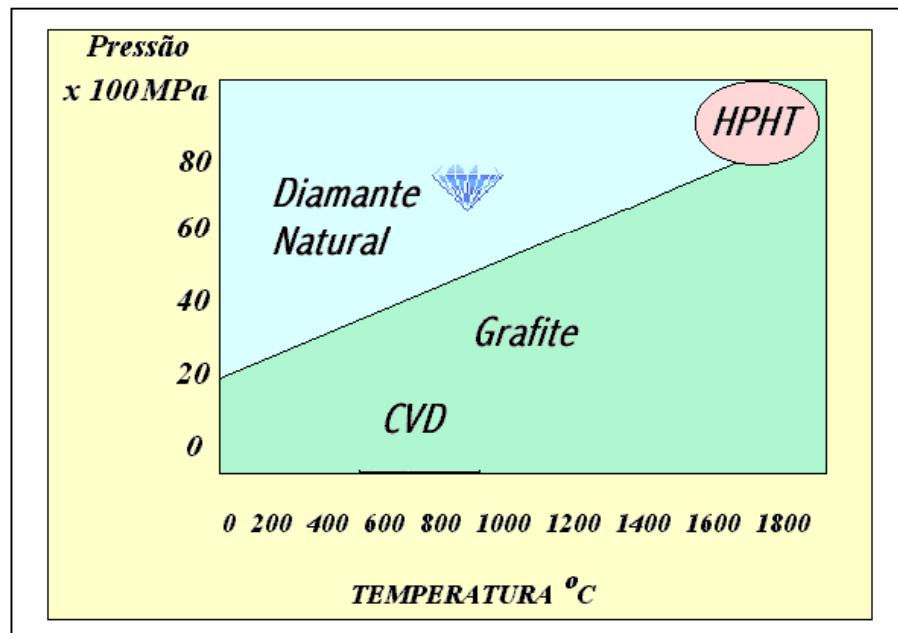


Figura 1 - Pressão de equilíbrio das fases diamante e grafite.

No final da década de 70 e início da década de 80, caracterizou-se o que Angus chamou de início da “era moderna” do crescimento de diamante em baixa pressão. O grupo russo de Deryagin, (Spitsyn et al 1981), foi o primeiro a relatar a taxa de crescimento da ordem de fração de um micrometro por hora, mas sem divulgar seus métodos de crescimento. A mais significativa contribuição veio, no entanto, de grupos japoneses, (Kuhihara et al 1988). A partir de 1982, muitos trabalhos desses grupos divulgaram a síntese de diamante a taxas de alguns micrometros por hora

usando a técnica assistida por filamento quente, (Matsumoto et al 1982), a técnica assistida por descarga de microondas, (Kamo et al 1983), a decomposição de gases a partir de chamas de combustão, (Hirose et al 1989), e jato de plasma em arco, (Kuhihara et al 1988). Usaram-se sempre misturas de pequenas porcentagens de metano em hidrogênio. A partir da década de 80 muitos grupos em todo o mundo se voltaram para essa área, tanto buscando esclarecimentos fundamentais, como aplicações tecnológicas. Em meados desta década registravam-se cerca de 250 equipes nesta área em todo o mundo. No início da década de 90 cerca de 1.000 grupos já estavam envolvidos com a pesquisa e desenvolvimento do diamante CVD. No início do Século 21, somente no Brasil, destacaram-se pelo menos 6 grupos reconhecidos internacionalmente.

Existe um grande interesse da comunidade científica em torno deste tema, com um número elevado de publicações, cuja abrangência vai desde a preocupação com esclarecimentos básicos, relacionados com os princípios dos mecanismos de crescimento, até as mais variadas aplicações que este material pode proporcionar. A busca pelas aplicações está também representada pelo grande número de patentes que surgiram, dando um demonstrativo de sua grande importância para o mercado, e consequentemente, para os interesses da sociedade. Dentro dessa premissa, a Fig. 2 mostra os principais campos das aplicações dos filmes de diamante CVD, (Souza et al 1997-a).

O Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Dispositivos com Diamante CVD e Novos Materiais da UNESP - Campus Guaratinguetá - SP, com início de suas pesquisas no ano 2000, embora não tenha sido o primeiro a ser criado no País, hoje representa nos contextos nacional e internacional um pólo forte de atuação nesta área, com o propósito de dar contribuições fundamentais e de desenvolvimento para aplicações nas áreas de implantes, eletrônica, cerâmicas especiais e ligas de Ti e Nb. Dando continuidade nas pesquisas, visando inicialmente estudar, desenvolver e otimizar o processo de deposição e propriedades dos filmes de diamante CVD, avaliando sistematicamente os processos e os respectivos resultados.

Além da preocupação em manter uma pesquisa básica de vanguarda voltada para o estudo fundamental, o grupo tem também procurado, sempre, aplicações tecnológicas de curto e médio prazo que possam atender com seriedade o mercado interno e externo. Assim, com o desenvolvimento dos softwares Hotfila, Plasmic e o Dissipa, sendo os dois primeiros voltados para caracterização do diamante e o último para o dimensionamento de dissipadores utilizando diamante CVD, vêm contribuir para as pesquisas.

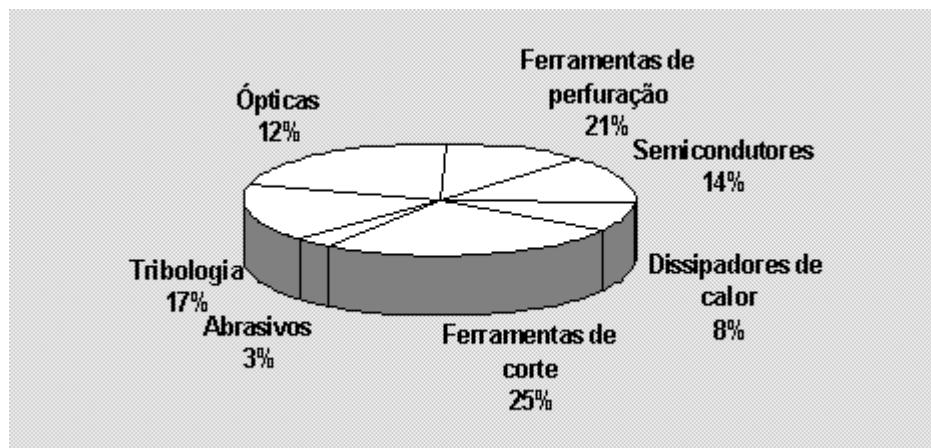


Figura 2 - Potencial de aplicações do diamante CVD em várias áreas de acordo com o número de patentes publicadas.

Neste sentido, encontra-se em fase avançada de desenvolvimento as pesquisas com implantes dentário, com ligas de Ti liso e poroso, recobrimento de pistões automotivos, dissipadores de calor, dopagem para obtenção de semicondutores, (Souza et al 1997-a). Paralelamente tem sido mantido o estudo fundamental em cada processo de obtenção, para os diferentes materiais utilizados como substratos. Nesta linha de pesquisa, pode-se destacar o crescimento de filmes de diamante CVD a

partir de compostos halogenados na fase gasosa envolvendo estudos de crescimento da estrutura colunar, diagnósticos “in situ” via espectroscopia de emissão e espectrometria de massa, (Ferreira et al 1998). Este estudo é uma área mais recente e tem gerado muitas contribuições originais, além de ajudar no entendimento dos mecanismos de crescimento dos filmes. Estes resultados têm confirmado dados anteriores da literatura quanto à importância da formação de hidrogênio atômico na fase gasosa e têm mostrado novas direções para pesquisas quanto à possibilidade de utilização de sistemas de menor potência para o crescimento de diamante CVD, comparado com os sistemas convencionais existentes atualmente.

O mecanismo da aderência da superfície do substrato ao filme de diamante é de enorme importância em todo o mundo, (Souza et al 1997-b). O grupo tem somado esforços nesse sentido com sucesso nos experimentos em vários tipos de substratos entre eles; Si, aço ferramenta, WC-Co, quartzo, Nb e ligas de titânio. Os estudos foram feitos em diferentes temperaturas e condições de crescimento para avaliar o “stress” intrínseco e extrínseco. Souza e colaboradores apresentam pela primeira vez uma sistematização desses resultados mostrando a dependência da aderência, principalmente com a temperatura de crescimento.

3. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO DIAMANTE CVD.

Atualmente o diamante tem sido visto como um dos materiais de maior interesse econômico, por suas propriedades únicas na natureza, que criam um vasto campo exclusivo de aplicações, (Spear, H. E., Dismukes, J. P 1994). Em resumo, é o material mais duro conhecido na natureza (10.000kg/mm²), com coeficiente de atrito muito baixo (0,05), condutividade térmica muito alta (20W/cmK) valor cinco vezes superior ao do cobre), transparente a radiação na região espectral desde o ultravioleta até o infravermelho e alto índice de refração (2,47). Pode ser utilizado como material hospedeiro para vários tipos de dopagens, resistente a radiações cósmicas, nuclear e ultravioleta e também quimicamente inerte para temperaturas inferiores a 800°C, na presença de oxigênio e 1.500°C na ausência de oxigênio. Seu campo de aplicação abrange a tecnologia espacial, na proteção de células solares e superfícies sujeitas a bombardeamento de “partículas” cósmicas, dissipadores de calor, dispositivos eletrônicos mais resistentes, para citar alguns exemplos. Também pode ser usado na microeletrônica, com a possível obtenção de dispositivos mais rápidos e mais eficientes termicamente, assim como na área de óptica, com a obtenção de componentes para lasers de alta potência, em proteção de janelas ópticas de detectores acoplados em mísseis, bem como componentes ópticos para uso em regiões agressivas e bio-implantes.

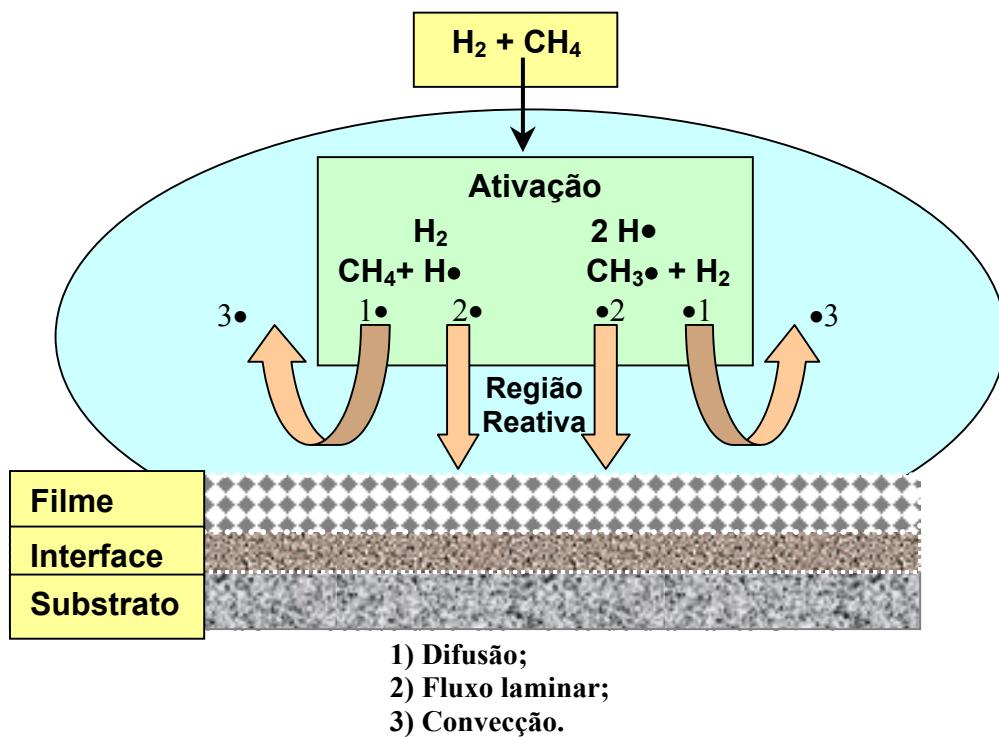
Onde se registra a maior fatia de aplicação é na área de mecânica, aproveitando sua propriedade mais conhecida, que é a dureza. Nesta área, a aplicação atinge a formação de um filme fino protetor em diferentes tipos de materiais cerâmicos e metálicos, assim como a obtenção de um filme espesso ou auto-sustentado sobre diferentes tipos de materiais.

4. PROCESSO CVD: Deposição Química de Diamante a Partir da Fase Vapor

O crescimento de filmes de diamante em baixas pressões, a princípio não seria possível, isto porque o grafite, nas condições típicas de crescimento pelo método CVD é energeticamente mais favorável. A questão de porque o diamante cresce nestas condições não é ainda totalmente resolvida, (Butler, J. E., Woodin, R. L., 1993). Não existe ainda um mecanismo químico que seja completamente aceito para explicar este processo. Uma parte importante do processo de crescimento do filme de diamante CVD é o uso de métodos de ativação de mistura gasosa composta de hidrogênio molecular e um outro gás que contém o elemento carbono (hidrocarboneto). Entende-se por ativação o processo de dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico, considerado o principal precursor de ativação para o crescimento, e também a dissociação do hidrocarboneto, (Bachmann et al 1991).

Não se tem apenas a dissociação dos gases componentes da mistura, uma vez que ela ocorre na

presença de altos gradientes de temperatura na região de ativação, mas sim condições onde o equilíbrio termodinâmico não é atingido. O processo de ativação é a principal diferença entre os vários métodos de crescimento de diamante hoje disponíveis. Um esquema do processo de crescimento de diamante CVD é mostrado na Fig. 3.



A mistura gasosa flui através do reator, passando pela região de ativação e atinge a superfície do substrato. O hidrogênio molecular é dissociado para ativar o processo. A maior parte dos mecanismos que ocorrem na fase gasosa para produzir o filme de diamante CVD, envolve o radical metila e/ou acetileno como sendo as espécies precursoras.

Com base nos resultados dos experimentos que obtiveram sucesso no crescimento de filmes de diamante, os fatos que podem ser considerados relevantes são:

- A ativação do gás, em altas temperaturas, é necessária para se obter a dissociação do hidrogênio e do hidrocarboneto.
- Observa-se relativa independência do método de ativação, seja ele filamento quente, plasma ou outro método. Com os diferentes métodos cresce-se diamante de boa qualidade, dentro das mesmas condições de alguns parâmetros de crescimento.
- A presença de hidrogênio é essencial. Hidrogênio atômico em condições de supersaturação promove o crescimento.
- A taxa de crescimento tem um máximo para temperaturas de substratos entre 700 e 800°C.
- Relativa independência do hidrocarboneto introduzido na mistura. Recentes trabalhos têm mostrado que diferentes misturas levam às mesmas reações químicas e tendem a reproduzir as espécies mais estáveis nas condições do meio.
- Co-deposição de grafite acompanha o crescimento de diamante. Esta co-deposição, em graus variados, dependendo das concentrações de carbono $C\bullet$, do hidrogênio atômico $H\bullet$ e compostos halogenados (quando utilizados), limita a qualidade do filme obtido.

Outro ponto importante a ser observado aqui é a introdução de CF_4 e de CCl_2F_2 na mistura, (Patterson et al 1991). Estes compostos geralmente melhoram a qualidade do filme e permitem o crescimento até temperaturas mais baixas. Há trabalhos que mostram o crescimento em reator de filamento quente para temperatura de substratos em torno de 300°C, (Field et al 1993). Souza e seus colaboradores demonstraram que a adição de O_2 , embora tenha influência direta na taxa de

crescimento, produz um filme com melhor qualidade. Um ambiente com hidrogênio atômico em condições de supersaturação, e muitos radicais de hidrocarbonetos caracterizam o ambiente de crescimento de filmes de diamante. As perguntas mais fundamentais sobre este ambiente são: qual é a função do hidrogênio atômico e quais são as espécies cujos átomos de carbono são incorporados na rede cristalina do diamante?

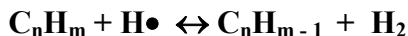
O diamante, e não o grafite, é estável nestas condições e existem algumas hipóteses e modelos propostos de reações químicas com grande aceitação. O processo de crescimento não envolve apenas o elemento carbono, cujos campos de estabilidade são mostrados na Fig.1, mas também o hidrogênio. Uma superfície de diamante saturada com ligações C-H, com hibridização sp^3 , é mais estável que uma superfície com o carbono livre de hidrogênio. Uma vez que uma camada de diamante é coberta por uma outra camada de diamante, a camada que foi encoberta contém 4 ligações covalentes de carbono sp^3 e é metaestável em relação ao grafite. Na camada superficial é que o processo de estabilização do diamante é fundamental.

Ao hidrogênio atômico são atribuídas várias funções no processo, que são consideradas fundamentais para a estabilização da fase metaestável nas condições de crescimento, (Frenklach M.. J., 1989). Estas funções, baseadas nos resultados dos experimentos, são as seguintes:

- Atividade química: Na fase gasosa, o hidrogênio atômico é responsável pelo aumento da atividade química, sendo que ele ataca os hidrocarbonetos estáveis produzindo vários tipos de radicais;
- Erosão preferencial do grafite: A taxa de erosão do grafite pelo hidrogênio atômico é de 20 a 30 vezes maior que a taxa de erosão do diamante;
- Criação de posições ativas de crescimento: recombinação de hidrogênio atômico da fase gasosa com átomos de hidrogênio ligados à superfície de diamante cria sítios ativos na superfície, onde é possível a inclusão de radicais ou moléculas de hidrocarbonetos;
- Estabilização da superfície: A superfície de diamante terminada em hidrogênio é mais estável que a do grafite.

A criação de posições ativas de crescimento é considerada um limitante para o crescimento em baixas temperaturas, pois uma diminuição delas reduz a taxa de recombinação do hidrogênio na superfície.

Do resultado conjunto destas linhas de trabalho concluiu-se que o CH_4 , o $CH_3\bullet$, o C_2H_2 e o C_2H_4 são as espécies que mais aparecem, por exemplo, em um reator de filamento quente, em quantidade suficiente para produzir as taxas de crescimento observadas. Como o CH_4 e o C_2H_4 têm baixa reatividade, o $CH_3\bullet$ e o C_2H_2 são identificados como os mais prováveis precursores do crescimento do diamante, existindo uma corrente mais forte de pesquisadores que defende o radical metila como principal precursor. Os resultados do modelamento do ambiente de crescimento, em um reator assistido por filamento quente, fornecem uma idéia simplificada da química da fase gasosa neste ambiente. A maioria das reações bi-moleculares de abstração de hidrogênio são da forma



A produção de hidrogênio atômico pelo filamento quente promove a interconversão de $H\bullet$, CH_4 e C_2H_2 que atingem um estado de equilíbrio térmico. Portanto, as concentrações dos radicais provêm do equilíbrio parcial destas reações de abstração de hidrogênio.

Em geral existe concordância sobre como o processo deve ocorrer. O crescimento é iniciado pela criação de uma ligação sp^3 livre na superfície, ou seja, uma posição ativa. Se C_dH representa uma ligação da superfície terminada em hidrogênio, $C_d\bullet$ representa uma posição ativa, e C_gH representa uma posição terminada em hibridização sp^2 , estas reações são; (Guo H. Alam,1992):

- abstração de hidrogênio da superfície



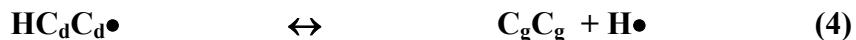
b) recombinação de hidrogênio atômico da fase gasosa com as posições ativas



c) adição da espécie de crescimento (mecanismo de crescimento)



d) decomposição térmica das posições ativas



Para o $\text{CH}_3\bullet$ e o $\text{H}\bullet$ este tempo de vida médio é da ordem de algumas centenas de microsegundos, enquanto que para o acetileno é da ordem de algumas dezenas de milisegundos. Para as velocidades de difusão, a distância média de difusão é da ordem de 1 cm para o $\text{H}\bullet$, alguns centímetros para o C_2H_2 , e da ordem de apenas 1 mm para o radical metila. Nestas condições, o acetileno e o hidrogênio atômico gerado no filamento são transportados por difusão até o substrato, enquanto que o radical metila é gerado próximo ao substrato, dentro de uma distância característica da ordem de 1 mm, através da reação;



ou seja, a concentração de radical metila depende da difusão de hidrogênio atômico e de metano até a região do substrato.

Além do processo de difusão, outro fator importante na determinação das concentrações das espécies na região do substrato é a interação com o próprio substrato. As concentrações dos vários hidrocarbonetos têm sido consideradas como determinadas pelos processos da fase gasosa. No entanto, foi identificado recentemente que a concentração de hidrogênio atômico tem grande dependência nos processos de superfície.

Os processos de abstração e de recombinação de hidrogênio na superfície, respectivamente descritos pelas reações a) e b) acima, promovem um processo catalítico de transformação de $\text{H}\bullet$ em H_2 . Este processo é responsável por um alto consumo de hidrogênio atômico e também participa na determinação das concentrações das espécies na região do substrato, em especial do $\text{H}\bullet$ e do $\text{CH}_3\bullet$.

Existem, atualmente, muitos métodos diferentes para se fazer o crescimento de diamante em baixa pressão. Há que se lembrar apenas que o sucesso no crescimento de diamante em baixa pressão vem da constatação de que a presença do hidrogênio atômico em grandes quantidades na região do substrato é fundamental.

São descritas a seguir as técnicas mais utilizadas para a deposição química a partir da fase vapor dos filmes de diamante, (Spear, H. E., Dismukes, J. P. ,1994). Nesses métodos, um hidrocarboneto gasoso é misturado em baixas concentrações com hidrogênio sendo ativado termicamente ou por plasma, antes de entrar em contato com um substrato aquecido.

4.1. Técnica de Deposição Química a Partir da Fase Vapor Assistida por Filamento Quente.

Entre as diversas técnicas de crescimento, a ativação por filamento quente, chamada HFCVD (do inglês "Hot Filament Assisted Chemical Vapor Deposition"), é a mais simples delas, e ao mesmo tempo é a mais amplamente estudada, (Spear, H. E., Dismukes, J. P. ,1994). Suas vantagens são o baixo custo dos equipamentos necessários e a facilidade de escalonamento para deposição em grandes áreas. Além disso, por ser um processo puramente térmico, onde os processos químicos envolvidos são relativamente bem conhecidos, vem sendo largamente usado para estudo dos

processos fundamentais envolvidos no crescimento de diamante. As desvantagens são a relativa baixa taxa de crescimento, a não uniformidade da área depositada, muito dependente da forma e proximidade do filamento. Além disso, os filamentos carburizados são muito quebradiços e também não podem ser usados em ambientes com concentrações relativamente altas de oxigênio.

Este processo de crescimento de diamante CVD foi inicialmente apresentado por Matsumoto, (Matsumoto et al 1982). Os filmes de diamantes são depositados sobre um substrato, utilizando uma mistura de metano e hidrogênio, ativado por filamentos aquecidos de tungstênio colocados próximo ao substrato, conforme Fig. 4a. A função do filamento aquecido é dissociar o hidrogênio molecular em hidrogênio atômico. A dissociação catalítica do hidrogênio molecular envolve adsorção do hidrogênio molecular na superfície do filamento, seguida pela evaporação de hidrogênio atômico de volta à fase gasosa. O filamento afeta as concentrações da fase gasosa, como fonte térmica, conduzindo as reações para a condição de equilíbrio termodinâmico e como catalisador da dissociação de hidrogênio atômico. A concentração de radicais provenientes dos hidrocarbonetos aumenta também à medida que a temperatura do filamento aumenta. A temperatura do filamento é cerca de 2200°C para que haja decomposição da mistura gasosa. A região reativa compreende um pequeno volume ao redor do filamento, sendo a distância entre filamento e substrato menor que 10mm para o crescimento de filme de diamante CVD. Para a deposição de filmes em grandes áreas é necessário aumentar a quantidade de filamentos.

4.2. Técnica de Deposição Química a Partir da Fase Vapor Assistida por Plasma

O plasma, uma região altamente ionizada, pode ser obtido a partir de descargas elétricas, descargas de microondas e RF, a partir de aquecimentos por indução. A função do plasma é funcionar como uma região de atração e gerar hidrogênio atômico produzindo os precursores do crescimento do diamante. Nesta técnica a produção de hidrogênio atômico se dá pela dissociação de hidrogênio molecular por impacto de elétrons e reações químicas. Estes processos de dissociação também são os responsáveis pela formação de radicais contendo carbono, tanto iônicos quanto neutros.

A concentração absoluta de hidrogênio atômico e radicais precursores é função da pressão do gás utilizado como meio para gerar o plasma e da energia do plasma e/ou armazenada no plasma. Em plasma com pressão do gás relativamente alta, onde a temperatura dos gases e dos elétrons é relativamente a mesma, obtém-se elevada concentração de hidrogênio atômico e radicais neutros, formados a partir de colisões entre elétrons e moléculas e também das moléculas entre si, permitindo taxas de crescimentos consideravelmente maiores. Por outro lado, em pressão relativamente baixa, os elétrons são produzidos com elevada energia cinética e devido a não ressonância e ao longo caminho livre médio, eles não transferem muita energia às espécies moleculares. Dessa forma, a temperatura dos gases é mais baixa, resultando na produção de baixas concentrações de hidrogênio atômico e radicais neutros, produzidos somente pelas colisões com os elétrons de alta energia.

O método de crescimento de filmes de diamante que utiliza o plasma em baixa pressão é aquele de descarga por microondas, (Kamo et al 1983), mostrado na Fig. 4b. O método mais utilizado para plasma em alta pressão é o jato de plasma em arco (Kuhihara et al 1988), mostrado na Fig. 4c.

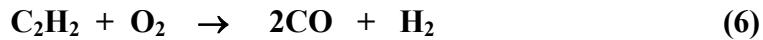
4.3. Técnica de Deposição Química a Partir da Fase Vapor Assistida por Chama de Combustão

Essa técnica utiliza a chama proveniente de uma tocha de oxigênio-acetileno, com um sistema de controle de fluxo e um sistema de refrigeração adequado para o substrato, (Hirose et al 1989). O crescimento pode ser obtido à pressão atmosférica ou em câmaras especiais. O desenho esquemático deste método é mostrado na Fig. 4d.

A adição de hidrogênio na mistura oxigênio-acetileno reduz a quantidade de carbono amorfo nos

filmes de diamante CVD.

As chamas de combustão que operam com mistura rica em combustível apresentam três regiões distintas. O cone interno da chama corresponde à zona de combustão primária seguida de um cone intermediário e finalmente uma zona externa. A temperatura na zona de combustão primária pode atingir 3600 °C, sendo CO e H₂ os principais produtos formados nessa região, conforme a reação:



Ainda são formados produtos como H•, OH•, C₂• e C₂H•. É justamente nessa região que o substrato deve ser alinhado, enquanto que na região intermediária serão formados os hidrocarbonetos que não foram queimados e os produtos da combustão. As reações químicas nesta região são de menor interesse.

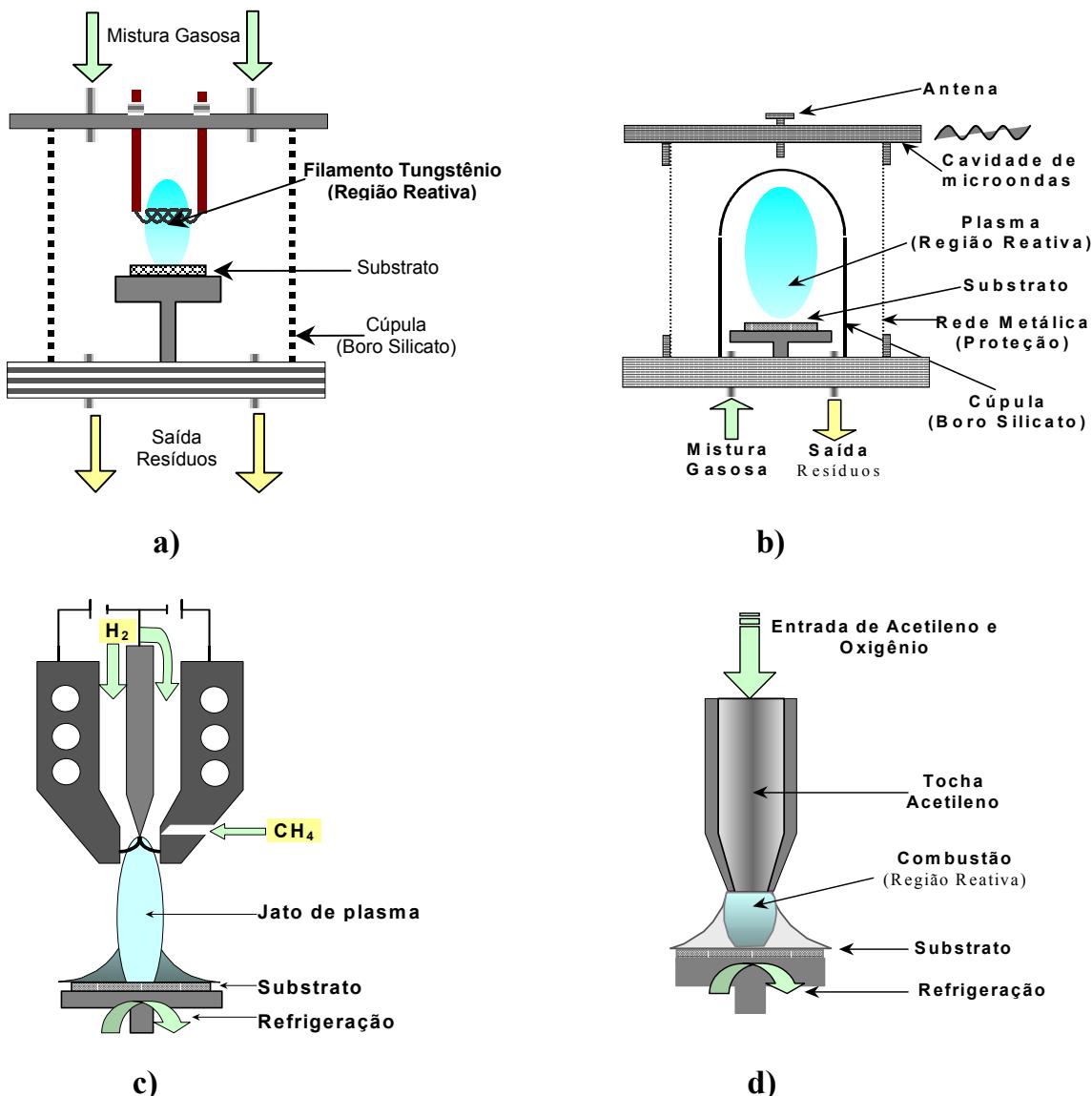


Figura 4 - Técnicas de deposição de diamante CVD.

- a) assistida por filamento quente;
- b) assistida por plasma de microondas;
- c) assistida por jato de plasma;
- d) assistida por chama de combustão.

A zona externa consiste de uma chama resultante da difusão de oxigênio da atmosfera que se incorpora à chama. Nessa região os produtos da combustão são basicamente CO₂ e H₂O.

O substrato é colocado no final da região primária da chama, onde há abundância de hidrogênio atômico e de radicais de hidrocarbonetos necessários para o crescimento do filme de diamante CVD.

5 – COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

O mecanismo de crescimento mundialmente mais aceito é o que tem o radical metila como precursor na formação dos filmes de diamante CVD. Devido às propriedades intrínsecas superiores do diamante CVD há possibilidades de aplicações nas áreas da eletrônica, mecânica, óptica e biomateriais. Das técnicas apresentadas para deposição dos filmes de Diamante CVD a assistida por filamento quente é a que apresenta possibilidade de implantação com menor investimento. Esta técnica produz um diamante com maior grau de impurezas devido a presença de carbeto do substrato e do filamento. A técnica que necessita de equipamentos mais complexos é a do plasma de microondas, porém fornece um diamante com maior grau de pureza em comparação com a do filamento quente.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Angus, J. C., 1991, “Diamond and diamond-like phases”, *Diamond and Related Materials*, Volume 1, Issue 1..
- Bachmann, P. K., Leers, D., Lydtin, H., 1991, “Diam. Rel. Mat.”, n.1, p.1.
- Butler, J. E., Woodin, R. L., 1993, “Phil Trans. R. Soc. Lond. A”, n.15, , p. 209.
- Ferreira, N.G., Corat, E.J., Trava-Airoldi, V.J., Leite, N.F., Mendes de Barros, R.C., Del Bosco, 1998, “E. Diamond and Related Materials”, n.7,p.810.
- Field, J. E., Nicholson E., Seward, C. R., Feng, Z. Phil. ,1993, “Trans. R. Soc. Lond A.” n. 67, p. 261.
- Frenklach, M.. J. ,1989, “Appl. Phys.”, n. 65, p. 5142.
- Guo, H., Alam, 1992, “M. Thin Solids Films”, n. 212, p.173.
- Hirose, Y., Annanuma, S., Okada, N., Komaki, K, 1989, “Proc. Int. Symp. On Diamond-like Films”, n.1, Pennington, p.80.
- Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S. and Setaka, 1983, “N. Journal of Crystal Growth”, v. 62, p. 642.
- Kuhihara, K., Sasaki, K., Kawwarada, M., Koshino, 1988, “N. Appl. Phys. Lett.”, v. 52, p. 437.
- Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M., Setaka, N. Jpn. J. Appl. Phys., 1982, part 2, n. 21, p.183.
- Patterson, D E, Bai, B J, Chu, C. J., Hauge, R H., Margrave, J L, 1991, “Materials Research Society”, Pitt., p 443.
- Souza, T.M, Trava-Airoldi, V.J., Corat, E.J., e Leite, N.F. ,1995, “Estudos da Dependência de Stress de Filmes Finos de Diamante CVD em Substrato de Silício” Anais do II Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais – INPE – São José dos Campos/SP, P.14.
- Souza, T.M, Trava-Airoldi, V.J., Corat, E.J., e Leite, N.F. ,1997-a, “Brazilian Journal of Vacuum Applications”. n. 1, v.16.
- Souza, T.M, Trava-Airoldi, V.J., Corat, E.J., e Leite, N.F. ,1997-b, “Thin Solid Films” n. 308-309, p. 254.
- Spear, H. E., Dismukes, J. P. ,1994, “Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology”. John Wiley & Sons,.
- Spitsyn, B.V., Bouilov, L. L., Deryagin, B.V.,1981, “Journal of Crystal Growth”, n. 52,p. 219.
- Trava-Airoldi, V. J., Corat, E. J., Moro, J. R., Souza, T.M., Leite, N. F.,1997, “CVD-Diamond: An Important Material for Many Applications”. II Cong. Int. de Tec. Metalúrgica e de Materiais. Em CD-ROM. São Paulo.

7 - DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

CVD DIAMOND - 21st. CENTURY MATERIAL

Jomar Esteves Bueno

Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Dispositivos com Diamante CVD e Novos Materiais da UNESP - Campus Guaratinguetá - SP
E-mail: jomar.bueno@uol.com.br

Teófilo Miguel de Souza

Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Dispositivos com Diamante CVD e Novos Materiais da UNESP - Campus Guaratinguetá - SP
E-mail: teofilo@feg.unesp.br

Abstract. Being more than a simple precious stone, diamond has been admired along the mankind history also for its characteristics, possessing from the scientific and technologic points of view some of the most peculiar properties of the materials known so far. Its utilization in science and engineering is still limited due to its scarce acquisition and high cost. With the technological advance it has been possible to develop techniques to obtain diamond in form of thin films by means of deposition from a vapor phase (CVD - Chemical Vapor Deposition) on different types of materials. Such depositions are obtained with the assistance of reactors, of which the hot filament and the microwave plasma are the most used. Acquisition of films with distinct surface morphologies and thickness has broadened the possibilities of applications in electro-electronic industries, bio-materials, mechanics, optics and acoustics. On the present work are the utilization tendencies, its potential applicability on the several areas of human knowledge, the deposition processes and the various characterization techniques makes the CVD Diamond one of the greatest scientific and technologic materials of the 21st Century.

Keywords: Diamond, CVD, Thin Films